

TRAN: AR 9300022

CNEA -

D/Q/FQ-97 .

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS G.S.
V. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA PRESION SOBRE LA
FORMACION DE CAPAS PROTECTORAS DE SULFUROS.

C.A. Delfino, O.A. Lires y E.A. Rojo

1987

PROTECCION DE ACEROS AL CARBONO EN PLANTAS G.S.
V. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA PRESION SOBRE LA
FORMACION DE CAPAS PROTECTORAS DE SULFUROS.

Delfino, C.A.; Lires, O.A.; Rojo, E.A.

INDICE

- 1.- INTRODUCCION
- 2.- PARTE EXPERIMENTAL - ANTECEDENTES
 - 2.1. Materiales
 - 2.2. Aparato y Condiciones Experimentales
 - 2.3. Método de Análisis de la capa Pasivante
- 3.- RESULTADOS Y OBSERVACIONES
- 4.- CONCLUSIONES
 - Agradecimientos
- 5.- BIBLIOGRAFIA

RESUMEN

Se estudia la influencia de la presión sobre la formación de capas protectoras de sulfuros, destinadas a la protección de aceros al carbono.

Anteriormente se habían realizado experiencias de pasivación a la presión de operación de la Planta Experimental de Agua Pesada, 2MPa. En el presente trabajo se disminuye notablemente dicha presión y además se realizan experiencias en las cuales la presión de pasivación se aumenta *en forma lenta y gradual* a lo largo de varios días.

1.- INTRODUCCION

El sistema H_2S/H_2O , que utiliza la Planta Experimental de Agua Pesada (PEAP) que opera por el método G.S., es sumamente agresivo, de esto surge la importancia de la selección de los materiales de construcción de la planta. La solución ideal del problema está en el empleo de acero inoxidable pero el alto costo de este material hace imposible su uso masivo por lo cual se lo limita a piezas donde su utilización es insustituible. Se recurre entonces al acero al carbono; se trata de un material mucho más económico que el anterior, pero que inmerso en el sistema H_2S/H_2O sufre la acción de esta mezcla tan corrosiva dando como resultado dos defectos indeseables que son el de corrosión, proceso por el cual se pierde parte del hierro presente en el acero, lo que además de afectar la integridad del metal presenta la desventaja de formar barros de sulfuros de hierro que interfieren en una correcta operación de la planta. El otro efecto indeseable es el de fragilización causada por el hidrógeno naciente, que se forma a partir de los protones liberados a medida que el anión sulfuro ataca al hierro de los materiales de construcción. Se puede ponderar el deterioro que sufre el acero a través de lo que se conoce como velocidad de corrosión media, y que en muchos casos puede llegar a valores de aproximadamente 25 mm/año. Teniendo en cuenta estos datos se puede inferir que luego de un tiempo más o menos prolongado de operación de la planta pueden aparecer pinchaduras en los caños y severos daños en las torres fría y caliente.

Con el fin de evitar los problemas mencionados, se realiza un tratamiento previo que se conoce con el nombre de pasivado, consistente en formar sobre la superficie del metal una capa protectora compuesta por sulfuros de hierro. El resultado de esta operación se traduce en el hecho de que se logra reducir aproximadamente unas 100 veces la velocidad media de corrosión.

La División Fisicoquímica viene estudiando estos

problemas de corrosión y pasivado (1 a 6), como corolario de todos estos trabajos se definieron las condiciones de operación (presión, temperatura, pH, tiempo) más adecuadas⁽⁷⁾ para realizar el pasivado tanto del CEMI (Circuito Experimental de Materiales e Instrumentos) como de la PEAP (Planta Experimental de Agua Pesada).

Este trabajo tiende a un estudio un poco más exhaustivo de una de dichas condiciones de pasivación que es la presión. Dado que la planta está prevista para operar a una presión de 2 MPa y los ensayos previos de pasivado demostraron que era adecuada para la formación de una capa de sulfuros compacta y adherente, esa fue la presión recomendada; sin embargo sería conveniente obtener capas de sulfuros de esas características a presiones menores o mejor aún aumentando lentamente la presión durante el transcurso de varios días. El objeto de este proceder estaría fundado en el hecho de que el pasivado es una etapa previa a la puesta en marcha de la planta; de este modo se iría adquiriendo experiencia en el manejo de la misma de una forma gradual, y quizás eventualmente se podrían ir detectando posibles anomalías en su funcionamiento a bajas presiones y no cargada a 2 MPa de H₂S.

2.- PARTE EXPERIMENTAL - ANTECEDENTES

En el medio H₂S/H₂O el ion ferroso puede formar varios sulfuros⁽²⁾, de todos ellos los más aptos para constituir buenas capas protectoras son la pirrotita y la piritita, pues tienen baja solubilidad, alta estabilidad química y buena resistencia mecánica. Por el contrario, los sulfuros de hierro más solubles e inestables como son la mackinawita, la troilita y el sulfuro de hierro cúbico, que se forman en las primeras etapas de la corrosión del acero con H₂S no forman una buena capa pasivante.

Las secuencias de transformación de los distintos sulfuros de hierro parecen ser las siguientes:

Mackinawita \longrightarrow Pirrotita \longrightarrow Pirita

y

Troilita \longrightarrow Pirrotita \longrightarrow Pirita

Dado que es posible la formación de troilita sobre mackinawita, ambas secuencias pueden tener lugar simultáneamente.

Para la formación de pirita se requiere algún agente oxidante capaz de producir iones disulfuro a partir de iones sulfuro $2S^{2-} \longrightarrow S_2^{2-} + 2e^-$, como en las condiciones de trabajo del proceso GS esos agentes oxidantes están ausentes, muy poca pirrotita pasa a pirita.

En las figuras siguientes se pueden observar fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las distintas formas cristalinas de los diferentes sulfuros de hierro que se forman durante las etapas sucesivas del proceso de pasivación; son una recopilación de imágenes representativas de cada tipo de cristal obtenidas de trabajos anteriores realizados por la División Fisicoquímica (1), (2), (5).

En la Figura 1 se puede observar una capa de mackinawita, formada sobre acero al carbono

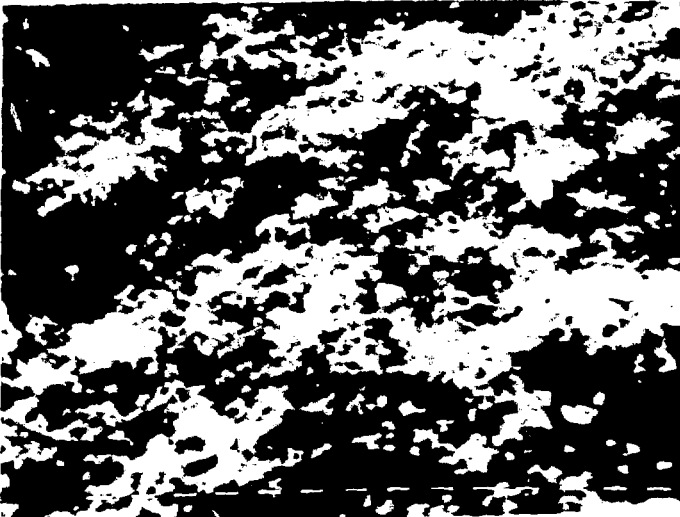


FIGURA 1

(1 div.= 1µm)

La Figura 2 muestra cristales de sulfuro de hierro cúbico.

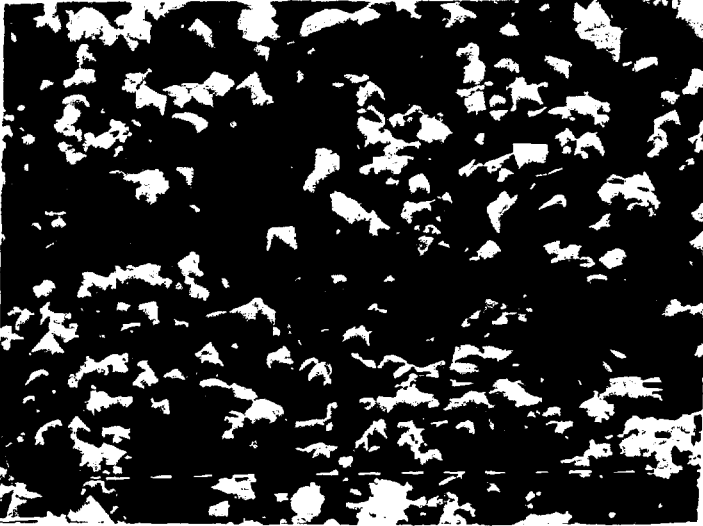


FIGURA 2

(1 div. = 1 μ m)

En la Figura 3 así como también en la Figura 4 se



FIGURA 3

(1 div. = 1 μ m)



FIGURA 4

(1 div. = 10 μ m)

pueden apreciar cristales de troilita en distintos estados de crecimiento sobre una base de mackinawita.

Tanto en la Figura 5 como en la Figura 6 se observa

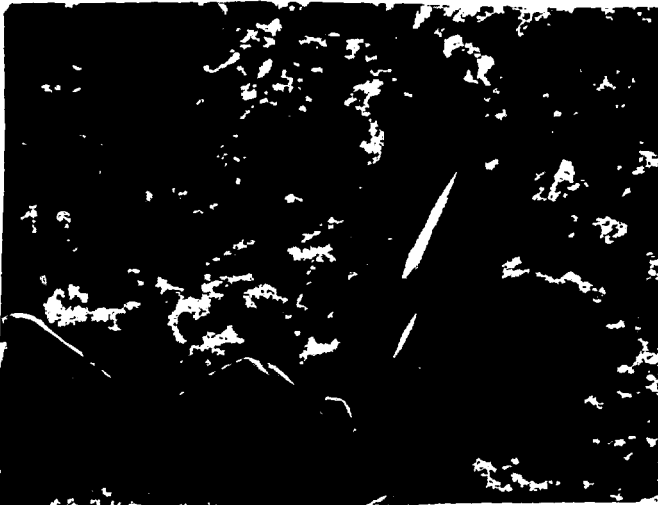


FIGURA 5

(800 aumentos)

Se indica el número de aumentos porque las fotografías carecen de escalas



FIGURA 6

(1600 aumentos)

Se indica el número de aumentos porque las fotografías carecen de escalas

sobre la superficie del metal una capa compacta de mackinawita, sobre la que comenzó la transformación a pirrotita adquiriendo una forma de cristales hexagonales alargados en el caso de la Figura 5, y de placas hexagonales en la Figura 6.

La Figura 7 es un ejemplo de la otra secuencia de



FIGURA 7

(1 div. = 10 μ m)

transformación de los sulfuros de hierro pues se trata de cristales de pirrotita formados a partir de troilita por transformación en fase sólida.

Las Figuras 8 y 9 muestran distintos aspectos de capas

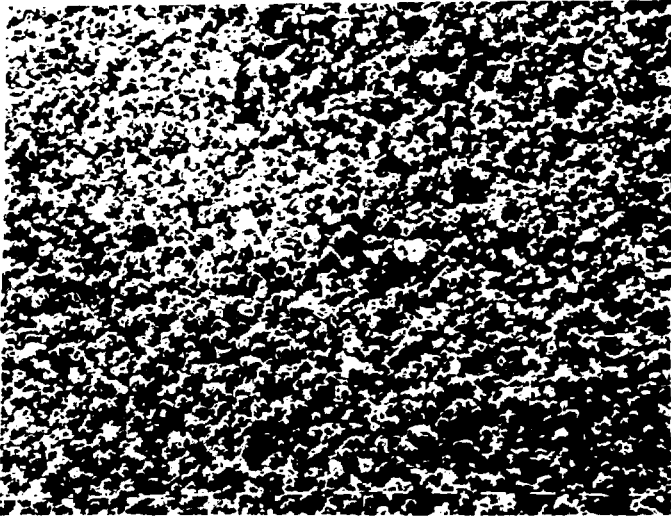


FIGURA 8

(1 div. = 10 μ m)

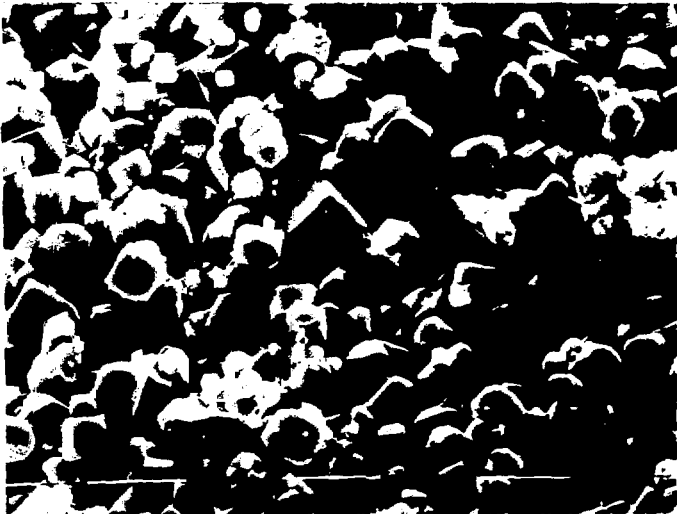


FIGURA 9

(1 div. = 10 μ m)

de pirita formadas sobre acero al carbono.

Por último en la Figura 10 se observan capas compáctas y homogéneas de pirrotita-pirita.



FIGURA 10

(1 div.= 10 μ m)

En vista de todo lo anterior se podría intentar una clasificación de las capas pasivantes, formadas por las distintas formas cristalinas de los sulfuros de hierro, en base a su capacidad para ofrecer protección al metal contra la corrosión.

Condición de la capa pasivante	Composición de la capa pasivante (Componente Mayoritario)
muy mala	Mackinawita
mala	Sulfuro de hierro cúbico
regular	Troilita
buena	Pirrotita - Pirita
muy buena	Pirita

2.1. Materiales

Se cortaron probetas de acero al carbono ASTM A 516 Grado 60 que es el material con el que está construída la Planta Experimental de Agua Pesada. Con el fin de comprobar la importancia de la preparación inicial de la superficie del metal se maquinaron probetas algunas de las cuales se arenaron y desengrasaron, otras se dejaron oxídar al aire y otras probetas sufrieron un tratamiento hidráulico. Además se cortaron probetas de trozos de caño, las que se ensayaron con la cascarilla original y otras probetas de trozos cubiertos con pintura. (*)

2.2. Aparato y condiciones experimentales

El equipo utilizado fue una autoclave de 300 ml de capacidad y de acero inoxidable 316 que ya fue descrito en trabajos anteriores ⁽²⁾.

Dado que en fase vapor las capas de sulfuros que se obtienen son pobres y poco protectoras contra la corrosión, la mezcla pasivante que se utilizó fue líquida compuesta por agua y H_2S a diferentes presiones como se verá a continuación.

Se realizaron varias experiencias en las cuales el único parámetro que permaneció constante fue la temperatura, en un valor de $125^{\circ}C$. En la tabla siguiente se observa como se modificaron las restantes condiciones de pasivación.

Operación	Presión (MPa)	Tiempo (d)	pH
1	1,1	10	3,54
2	1,1	10	3,54
4	1,1	15	3,54
7	0,5	25	3,75
8	0,3-1,0	15	3,92-3,57
9	0,3-0,9	18	3,92-3,59

(*) La pintura que cubre el metal es la original de fábrica, de color verde y que luego de un tratamiento térmico a $500^{\circ}C$ pasa a tener color rojo.

Es importante señalar que en los datos de presión se tomó la presión leída en el manómetro, vale decir que en ella está incluida la presión de vapor de agua a la temperatura de operación (125°C) que es de: 0,23 MPa.

A continuación se tabulan los valores de los pH resultantes de las diferentes concentraciones de H₂S a las distintas presiones de trabajo para una dada temperatura (125°C)

P (MPa)	pH
0,3	3,92
0,4	3,82
0,5	3,75
0,6	3,70
0,7	3,66
0,8	3,62
0,9	3,59
1,0	3,56
1,1	3,54
1,2	3,52
1,3	3,50
1,4	3,48
1,5	3,47
1,6	3,45
1,7	3,44
1,8	3,43
1,9	3,41
2,0	3,40

Respecto del pH, en el caso de las experiencias en las que se aumenta lentamente la presión a lo largo del tiempo, tendría la desventaja de comenzar con valores altos lo cual no sería del todo conveniente pues de esa manera no se atacaría la cascarilla que recubre los caños, pero por otro lado aparecería la ventaja de que a valores altos de pH es menor la generación de hidrógeno con lo cual disminuyen los problemas de fragilización del metal.

2.3. Métodos de Análisis de la capa Pasivante

Se realizaron análisis, sobre las capas de sulfuros, por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de barrido (ambos equipos pertenecientes al Departamento de Materiales de la Gerencia de Desarrollo de C.N.E.A.).

Para las probetas maquinadas y arenadas se calculó el peso de la capa de sulfuros y la velocidad media de corrosión (según la técnica detallada en el informe ⁽²⁾).

No se realizó el mismo cálculo para las probetas oxidadas al aire, pintadas y de caño con su cascarilla original pues de acuerdo con la forma de realizar los cálculos se obtendrían errores por exceso.

3.- RESULTADOS Y OBSERVACIONES

En la Tabla 1 se resumen los resultados de las experiencias de pasivación realizadas, allí se precisan los datos de duración de la operación, tipo de superficie a pasivar (arenada, oxidada, pintada, tratamiento hidráulico, caño con cascarilla original), presión, pH y los resultados de velocidad media de corrosión y peso de la capa de sulfuros para las probetas maquinadas y arenadas. Asimismo se indican los sulfuros presentes en las capas protectoras formadas sobre las distintas probetas.

En las figuras siguientes se pueden apreciar las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de algunas experiencias representativas. En la Figura 11 (Probeta 21 - Operación 1) se observan cristales grandes de pirrotita y algunos pequeños de pirita sobre los cuales aparece algo de mackinawita.



FIGURA 11

(1 div.= 10 μ m)

TABLA 1

Experiencias de pasivación realizadas a 125°C

Exp. N°	Probeta N°	Preparación de la superficie del metal	Tiempo (días)	Presión (MPa)	pH	Velocidad media de corrosión		Peso capa de sulfuros $g_{FeS} m^{-2}$	Sulfuros presentes en la capa pasivante (*)	
						$g_{Fe} m^{-2} d^{-1}$	$mm año^{-1}$		May.	Min.
1	6	maquinada y arenada	10	1,1	3,54	6,93	0,31	70,77	P - T	M - Py
1	21	maquinada y arenada	10	1,1	3,54	5,83	0,26	58,25	P - T	M - Py
2	16	maquinada y arenada	10	1,1	3,54	5,67	0,25	82,56	P - T	M - Py
2	26	maquinada y arenada	10	1,1	3,54	5,20	0,23	72,91	P - T	M - Py
4	25	maquinada y arenada	15	1,1	3,54	1,83	0,08	54,71	P - T	Py - M
4	18	oxidada al aire	15	1,1	3,54	----	----	----	P - T	Py - M
4	2P	caño con cascarrilla original	15	1,1	3,54	----	----	----	P - T	Py - M
4	T-2	pintada	15	1,1	3,54	----	----	----	P - T	Py - M
4	800	tratamiento hidráulico	15	1,1	3,54	----	----	----	P - T	Py - M
7	3P	caño con cascarrilla original	25	0,5	3,75	----	----	-----	P - Py	T - M
7	18	maquinada y arenada	25	0,5	3,75	4,78	0,21	185,36	P - Py	T
7	16	maquinada y arenada	25	0,5	3,75	3,69	0,17	128,97	P	Py - M
7	4P	caño con cascarrilla original	25	0,5	3,75	----	----	-----	P - Py	T
8	25	maquinada y arenada	15	0,3 - 1,0	3,92 - 3,57	3,15	0,14	55,37	P	Py - M
8	6	maquinada y arenada	15	0,3 - 1,0	3,92 - 3,57	5,71	0,26	106,88	P - Py	T
9	21	maquinada y arenada	18	0,3 - 0,9	3,92 - 3,59	6,87	0,31	157,44	P	M
9	25	maquinada y arenada	18	0,3 - 0,9	3,92 - 3,59	----	----	-----	P	M
9	SN	caño con cascarrilla original	18	0,3 - 0,9	3,92 - 3,59	----	----	-----	P - Py	M

(*) M= Mackinawita; T= Troilita; P= Pirrotita; pY= Pirita

La Figura 12 (Probeta 18 - Operación 4) corresponde a un acero al carbono que fue previamente oxidado a la intemperie se observan cristales grandes de pirrotita y sobre ella algo de mackinawita; aunque no se cuenta con fotografías a menores aumentos, observando la capa protectora se ve que ésta no es totalmente homogénea y aparece bastante poceada en varias zonas.



FIGURA 12

(1 div.= 10 μ m)

La Figura 13 (Probeta T2 - Operación 4) pertenece a un acero al carbono recubierto con pintura, se ven placas de pirrotita hexagonal sobre las que aparecen cristalitas de mackinawita.



FIGURA 13

(1 div.= 10 μ m)

En la Figura 14 (Probeta 800 - Operación 4) se observan cristales grandes de pirrotita que están cubiertos por mackinawita. Esta probeta es un acero al carbono que sufrió, como etapa previa al pasivado, un tratamiento hidráulico. De la observación de toda la superficie a menores aumentos surge que la capa obtenida en este caso no es muy homogénea, hay zonas unas al lado de otras con cristales grandes y pequeños, zonas con pozos y las mismas superficies de los cristales de pirrotita aparecen poseadas.

La Figura 15 (Probeta 2P - Operación 4) corresponde a un tramo de caño del que se va a usar en la PEAP con su cascari-lla original, puede apreciarse una capa muy homogénea y compacta de cristales de pirrotita.



FIGURA 14

(1 div.= 10 μ m)



FIGURA 15

(1 div.= 10 μ m)

En la Figura 16 (Probeta 16 - Operación 7) se observa una capa homogénea y compacta de pirrotita y algo de pirita, perteneciente a una probeta maquinada y arenada, formada a bajas presiones.



FIGURA 16

(1 div.= 10 μ m)

La Figura 17 (Probeta 6 - Operación 8) corresponde a una experiencia en la cual se fue aumentando lentamente la presión, se trata de una probeta maquinada y arenada y se observa una capa compacta y homogénea de pirrotita.

La Figura 18 (Probeta 25 - Operación 9) muestra la capa obtenida sobre una probeta que fue maquinada y arenada y se trata de otra experiencia en la cual también se fue haciendo un aumento lento de la presión a lo largo de varios días. Se puede apreciar que los cristales formados son de pirrotita y podrían ser también algunos de pirita.



FIGURA 17

(1 div. = 10 μm)

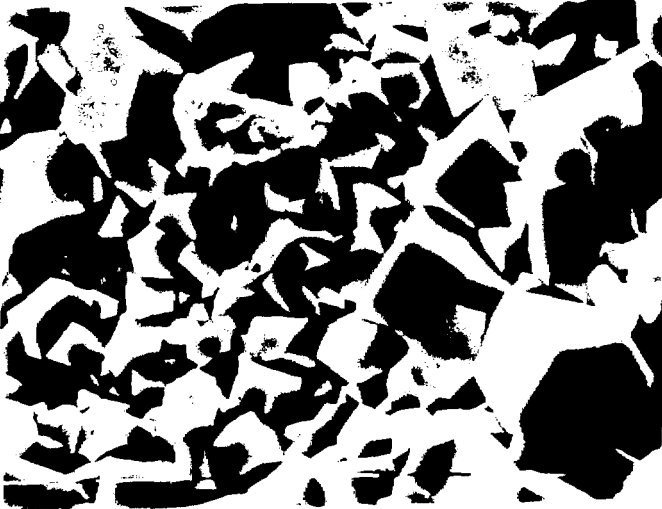


FIGURA 18

(1 div. = 10 μm)

Las Figuras 19 (Probeta 21-Operación 9) y Figura 20 (Probeta SN - Operación 9) corresponden al mismo tipo de experiencia que la Figura 18 y pertenecen a probetas maquinadas y arenadas y a caño con su cascarilla original, respectivamente, en ambos casos se observa que los cristales obtenidos son en su mayor parte de pirrotita y sobre ellos algo de mackinawita



FIGURA 19

(1 div.= 10)



FIGURA 20

(1 div.= 10)

4.- CONCLUSIONES

Los ensayos de pasivación se realizaron con materiales de construcción de la Planta Experimental de Agua Pesada, es decir probetas arenadas y de caño con su cascarilla original. Se utilizaron presiones del orden de la cuarta parte y de la mitad de la presión de operación de la PEAP (2MPa). También se realizaron experiencias en las cuales la presión se elevó lentamente a lo largo de varios días hasta alcanzar un valor de la mitad de la presión de proceso.

En todos estos casos la capa protectora resultante estaba constituida por pirrotita o bien por pirrotita-pirita; como se dijo anteriormente esta composición da lugar a buenas capas pasivantes.

Del análisis de los resultados de la velocidad de corrosión del material, se aprecia que la velocidad media de corrosión de las superficies pasivadas es aproximadamente 100 veces menor que la de superficies sin pasivar; resultados idénticos se obtienen trabajando a la presión de proceso.

De todo esto se desprende que la presión no tiene ninguna influencia sobre la formación de la capa protectora.

Probablemente este tipo de experiencias a baja presión (< 2MPa) traiga aparejado un incremento en el tiempo que debe durar la operación de pasivación; sobre este tema se están llevando a cabo experiencias de determinación de hierro en la solución.

Se ensayaron también otros tipos de superficies que eventualmente podrían encontrarse en la planta como por ejemplo: oxidada al aire, pintada o tratamiento hidráulico. En el primer caso la capa protectora resultante fue bastante buena; en cambio sobre las superficies pintadas o con tratamiento hidráulico la capa pasivante formada no fue muy compacta y además presentaba varias zonas donde el recubrimiento se saltaba con relativa facilidad.

AGRADECIMIENTO

Se agradece al Licenciado Arturo L. Burkart por su colaboración en la interpretación de los resultados obtenidos por microscopía electrónica y difracción de Rayos X.

5.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Bruzzoni, P.; Burkart, A.L.; Garavaglia, R.
"Pasivación de aceros al carbono y monitoreo instantáneo de la corrosión en plantas de agua pesada. Antecedentes y trabajos preliminares". PQ/Q/FQ-61, (1981).
- 2.- Bruzzoni, P.; Burkart, A.L.; Garavaglia, R.
"Protección de aceros al carbono en plantas G.S. Condiciones de formación de capas protectoras de sulfuros de hierro". PQ/Q/FQ-66, (1981).
- 3.- Burkart, A.L.
"Informe sobre decapado de superficies de acero al carbono con productos químicos. Pruebas de aplicación de "Rust Stripper" y "Solución TT" (Drew Química)". PQ/Q/FQ-72, (1982).
- 4.- Burkart, A.L.; Garavaglia, R.
"Protección de aceros al carbono en plantas GS. II Influencia del estado de la superficie del material". PQ/Q/FQ-75, (1983).
- 5.- Bruzzoni, P.; Burkart, A.L.; Garavaglia, R.
"Protección de aceros al carbono en plantas GS. III Formación de la capa protectora en solución saturada de ácido sulfhídrico en agua a pH 4,43". D/Q/FQ-86, (1985).
- 6.- Burkart, A.L.
"Protección de aceros al carbono en plantas GS. IV Formación de la capa protectora de sulfuros de hierro sobre superficies cubiertas de cascarilla de fabricación". D/Q/FQ-92, (1986).
- 7.- Lammirato, A.H.
"Protección de aceros al carbono mediante pasivado (Resumen 1981-1986)". D/Q/FQ-94, (1986).